

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-511220

(P2000-511220A)

(43) 公表日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl.

C 0 8 G 63/60

識別記号

F I

C 0 8 G 63/60

テフコート* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-542271
(86) (22) 出願日 平成8年5月28日 (1996.5.28)
(85) 翻訳文提出日 平成10年11月30日 (1998.11.30)
(86) 国際出願番号 PCT/US96/07779
(87) 国際公開番号 WO97/45469
(87) 国際公開日 平成9年12月4日 (1997.12.4)

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国 19898 デラウェア州
ウィルミントン マーケット ストリート
1007
(72) 発明者 ワゴナー, マリオン, グレン.
アメリカ合衆国 19707-9803 デラウェ
ア州 ホッケシ アール. ディー. 3
セージウェイ 36
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

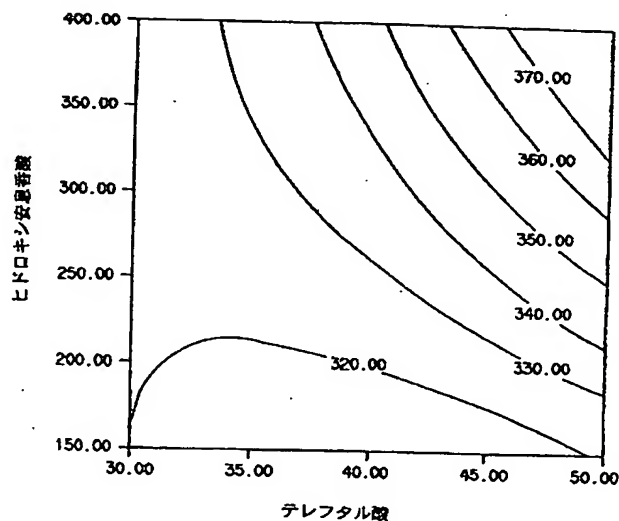
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂

(57) 【要約】

ヒドロキノン、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、および4-ヒドロキシ安息香酸から作られ、選択された組成範囲を有する液晶ポリエステルは、融点が約350℃以下という優れた物理的特性を持ち、かつ容易に製造できる。このポリマーは成形樹脂として有用である。

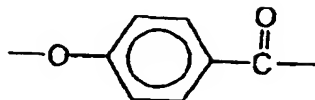
FIG.1



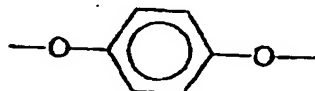
(2)

【特許請求の範囲】

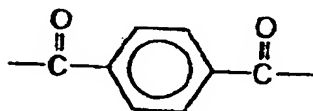
1. 下記式の繰り返し単位を含み、



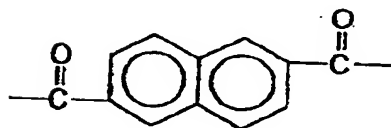
(I)



(II)



(IIIa) および



(IIIb)

繰り返し単位 (I) が前記全繰り返し単位のうちの 53 から 60 モルパーセントを構成し；

繰り返し単位 (II) が前記全繰り返し単位のうちの 18.5 から 25 モルパーセントを構成し；

繰り返し単位 (IIIa) + (IIIb) が前記全繰り返し単位のうちの 18.5 から 25 モルパーセントを構成し；

(IIIa) : (IIIb) のモル比が 35 : 65 から 45 : 55 であり；および

(II) の [(IIIa) + (IIIb)] に対するモル比が約 1.0 であることを特徴とする液晶ポリエステル。

(3)

【発明の詳細な説明】

液晶ポリエステル樹脂

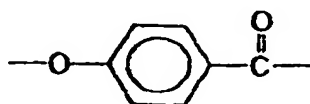
発明の背景

本明細書では、ヒドロキノン、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、および4-ヒドロキシアニソ酸から作られ、約350℃以下の融点といった優れた物理的特性を有し、かつ迅速に製造することができる液晶ポリエステルについて記載する。

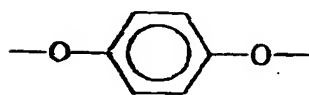
サーモトロピック液晶ポリマーは公知であり、成形樹脂（例えば、電気コネクタおよび自動車部品用）、フィルム、バリア樹脂、および熱可塑性プラスチックの他の用途に有用である。これらのタイプのポリマーは公知であるが、優れた特性を持ち、調製が容易で、かつ比較的低価格であるかかるポリマーに対する要望がある。

発明の要旨

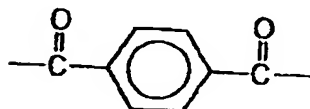
本発明は、下記の式の繰り返し単位を含み、



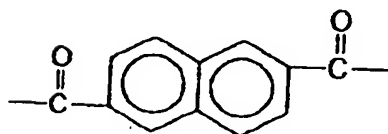
(I)



(II)



(IIIa)



(IIIb)

繰り返し単位 (I) が前記全繰り返し単位のうちの50から63モルパーセン

(4)

トを構成し；

繰返し単位 (II) が前記全繰返し単位のうちの18.5から25モルパーセントを構成し；

繰返し単位 (IIIa) + (IIIb) が前記全繰返し単位のうちの18.5から25モルパーセントを構成し；

(IIIa) : (IIIb) のモル比が35 : 65から45 : 55であり；および

(II) の [(IIIa) + (IIIb)] に対するモル比が約1であることを特徴とする液晶ポリエステルに関する。

発明の詳細

本明細書に記載する液晶ポリエステルは、繰返し単位 (I) が4-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) から誘導され、繰返し単位 (II) がヒドロキノン (HQ) から誘導され、繰返し単位 (IIIa) がテレフタル酸 (TPA) から誘導され、繰返し単位 (IIIb) が2,6-ナフタレンジカルボン酸 (NDA) から誘導される完全な芳香族ポリエステルである。HQの全モル量がTPAとNDAの合計モル量と本質的に等しいことを当業者は理解できる。好適なポリマーにおいて、繰返し単位 (I) は前記全ポリマー繰返し単位のうちの53から60モルパーセントを構成し、繰返し単位 (II) は前記全ポリマー繰返し単位のうちの

20から23.5モルパーセントを構成し、繰返し単位 (IIIa) および (IIIb) は、合わせてポリマーの全繰返し単位のうちの20から23.5モルパーセントを構成する。

図面の簡単な説明

図1は、2つのポリマー組成変数に対する融点の等高線図 (conter plot) である。2つのポリマー組成変数とは、ポリマーにおけるHBA [単位 (I)] の百分比、および (IIIa) : (IIIb) の比 (上述の通りである) におけるTPA (IIIa) の量である。示された各等高線は、一定値の融点を表す。

図2は、2つのポリマー組成変数に対する完成時間 (時間単位) の等高線図である。2つのポリマー組成変数とは、ポリマーにおけるHBA [単位 (I)] の百

(5)

分比、および(IIIa) : (IIIb)の比(上述の通りである)におけるTPA(IIIa)の量である。各等高線は、一定値の完成時間を表す。完成時間とは、攪拌機においてトルクにより評価したとき、完全真空中で特定の粘度に達するまでに要した時間数を意味する(実施例を参照されたい)。

等高線図の計算には実施例1～8のデータを使用した。これらの実施例で作られたポリマーの全てが特許請求されている組成範囲内ではない。データは、米国イリノイ州エヴァンストンのSYSTAT, Inc.製のWindows用SYSTAT、Version 5と呼ばれるプログラムを使用し、かつ等高線図ルーチンを使用して、統計的に分析し計算した。

図1から、ここで選択した組成範囲のポリマーの融点が約350℃以下であることが明らかである。これは、高品質ポリエステルの合成にとって重要である。本発明者らの経験では、ポリエステル液晶ポリマーを作るために350℃よりずっと高い温度を必要とする場合、出発原料および/またはポリマー製品の劣化が著しく増加し、それによってポリエステルの過剰な変色など、望ましくない影響が生じることがあった。ポリマーの結晶化を防止するために、通常、重合はポリマーの融点またはそれ以上で実行される。したがって、約350℃以下の融点が望ましい。しかし、ポリマーの使用温度を高くするためには、融点もできるだけ

高く、すなわちこの場合は350℃近くにする必要がある。選択されたポリマー組成は、図1に示すように、そのような融点を持つ。

経済性(重合装置の生産性の向上)のため、および高温におけるポリマーの劣化を最小にするために、完成期間もまた適度に短くしなければならない。図2から分かるように、約50モルパーセント以上のHBA誘導繰り返し単位を有するポリマーは、意外にも比較的短い完成時間を持つ。完成時間の絶対値は、使用するモノマーの品質、使用する装置の大きさや形状等によって変化するが、図2に示す完成時間の相対的程度は、他の全ての変数を一定に保った1組の重合においては変化しない。

したがって、HBA、HQ、TPAおよびNDAから作られる液晶ポリエステルの選択された組成範囲は、優れた特性、製造の容易さ、および合成中のポリマ

(6)

一の潜在的な劣化の減少という予想外の組合せを持つことが発見された。

この液晶ポリエステルは、芳香族ポリエステルを生成する熟練者には周知の方法で生成することができる。例えば、塩基性モノマー（HQの2つのヒドロキシル基およびHBAの1つ）におけるヒドロキシル基の酢酸エステル（またはその他の低アルキルエステル）を二酸塩基と混合し、加熱して、徐々に副生物の酢酸を除去しながら、最終的に所望のポリマーを生成することができる。この方法の変形例では、化学量論的な量よりわずかに多い無水酢酸を全てのモノマーの混合物に加え、混合物をその沸点まで加熱し、短時間そのままにしてヒドロキシル基をアセチル化させ、次いで重縮合を行うことで酢酸塩をその場で形成することができる。別法として、蒸留によって副生物のフェノールを除去しながら、モノマーにおけるカルボン酸基のフェニルエステルをヒドロキシル基と反応させることもできる。反応物は通常、最終的に真空下で300℃以上に加熱して、所望のポリマー分子量を達成する。

本明細書に開示するポリマーは、ガラス繊維、ガラス球、フレーク状ガラス、炭素繊維、カーボンブラック、および例えば粘土などの鉱物、顔料、着色料、安定剤、その他のポリマー、強化剤、酸化防止剤、難燃剤、および可塑剤などの充填剤および/または補強剤など、通常熱可塑性プラスチックと混合される様々な材料と混合または配合することができる。

実施例

実施例1～8

3リットルのガラスケトルを反応容器として使用した。ピスマスとスズから成る電気加熱式金属浴を介して、容器に熱を供給した。50:1減速ギヤを備えたCole-Parmer Master Servodyne Unitにより攪拌を行った。操作中、トルク（直流ミリボルト単位）およびRPMを常時表示させた。容器から蒸発する蒸気は、ワンピース型2.5cm O. C. ガラスカラムを通り、スプリッタを備えた水冷式コンデンサを通して、凝縮された留出物を1リットルのメスシリンダへ排出した。反応のアセチル化、重合、および蒸留段階の前に、窒素ブランケットを設けるために、システムに窒素放出弁を取り付けた。蒸留物の大部分が放出した後、

(7)

合成の部分真空段階の間圧力低下を制御するために、システムの真空ポンプ側に追加の窒素放出弁を取り付けた。ケトル内にハステロイ／攪拌機を配置し、耐圧締め込み用のＯリングを備えたテフロン／套管を介してケトル頂部を通して誘導した。

次に、表面をゴム引きしたＵ字型ランプ内に容器全体を滑り込ませ、しっかりと固定した。容器に安全バブラ (safety bubbler) を介して窒素を供給し、針弁で制御して窒素雰囲気確保した。次に、ワンピース型ガラス柱、スプリッタ付水冷コンデンサ、およびメスシリンダを取り付けた。モノマーと無水酢酸の視覚的に適正な混合物が得られるまで攪拌を 60 rpm で開始し (約 1～2 分)、次に 50 rpm に減速した。この時点で、170℃に予熱した金属浴を持ち上げ、容器の反応部分を覆った。蒸発した酢酸／無水物を完全に反応容器に還流しながら、アセチル化を行った。攪拌速度は、時計回り方向 (上から下を見たとき) に 50 rpm に維持した。40 分間の完全還流 (ジオールの完全なアセチル化を保証するために) の後、還流塔のスプリッタを介して酢酸留出物を除去し、温度が 310℃に達するまで、20 分ごとに 20℃ずつ設定温度を上げていった。310℃で約 20 分後に、設定温度を 370℃に上げて残留酢酸を追いつ出し、完成した溶融樹脂を後で適用する真空下で維持した。期待した酢酸の 90% 以上を回収した

後、ガラス柱、コンデンサ、およびメスシリンダを取り外し、圧力／真空読取り装置にも取り付けられた窒素管路を設置した。攪拌軸の周囲のテフロン／套管を十分に固定し、システムの圧力が $8.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ (絶対圧) に達するまで、徐々に真空にしていった。10 分間の $8.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ (絶対圧) の後、約 $6.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ (絶対圧) に 10 分間減圧し、10 分ごとに $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ ずつまたは約 $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ (絶対圧) まで樹脂の挙動 (すなわち発泡など) を考慮しながら減圧した。次に、10 分の間隔で、圧力を $6.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ (絶対圧) に下げ、さらに $2.4 \times 10^3 \text{ Pa}$ (絶対圧) に下げることによって、完全な真空にした。サーボダイナミックトルクメータのトルクの読みが約 69 ミリボルトを超えるまで、システムは完全な真空 (27 から 66 Pa (絶対圧)) 状態を維持し

(8)

た。この時点で、次に rpm を 30 に低下し、トルクは 90 ミリボルトを超えるまで増大させた。

その後、真空ポンプの弁を閉じ、システムが大気圧に達したことを示すまで、ケトルを窒素で安全バブラを介して加圧した。攪拌を停止し、金属浴を下降し、システムの装備を取り外した。高温のケトルをコルクリング上に置き、頂部を取り外した。攪拌軸を持ち上げて外し、接着樹脂をハサミで切り払うか、パテナイフで削り取った。ケトルの上部内側部分に接着している昇華した不純物は、ケトル内の残りの樹脂の汚染を防止するために、ケトルを横にして、へらで削ることによって除去した。これを行った後、ケトルを金属浴に戻して樹脂を加熱した。ケトルを浴内に維持したまま、大きいへら型の道具でポリマーを取り出した。一般的な収率は、0.8 kg のポリマーを期待したときに約 95% であった。

最初に、生成されたままのポリマーに $25^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱率で、熱示差走査熱量測定法 (DSC) を使用して、生成されたポリマーの融点 (T_m) を測定した。溶融吸熱のピークを T_m とみなした。

得られたポリマーを、二軸スクリー押出機でガラス繊維と混合し、30 重量パーセントのガラス繊維を含む組成物を得た。この組成物をバレル温度が約 $330\sim 350^{\circ}\text{C}$ の単軸スクリー射出成形機で成形して、標準試験片を得た。ASTM D-638 の方法を使用して引張り特性を測定し、ASTM D-790 によって曲げ率特性を測定し、ASTM D-648 により 1.82MPa の負

荷時の熱変形温度 (HDT) を測定した。

充填剤を含まないポリエステル在完成時間および T_m 、ならびにガラス繊維を充填したポリエステルの物理的性質を表 I に示す。

(9)

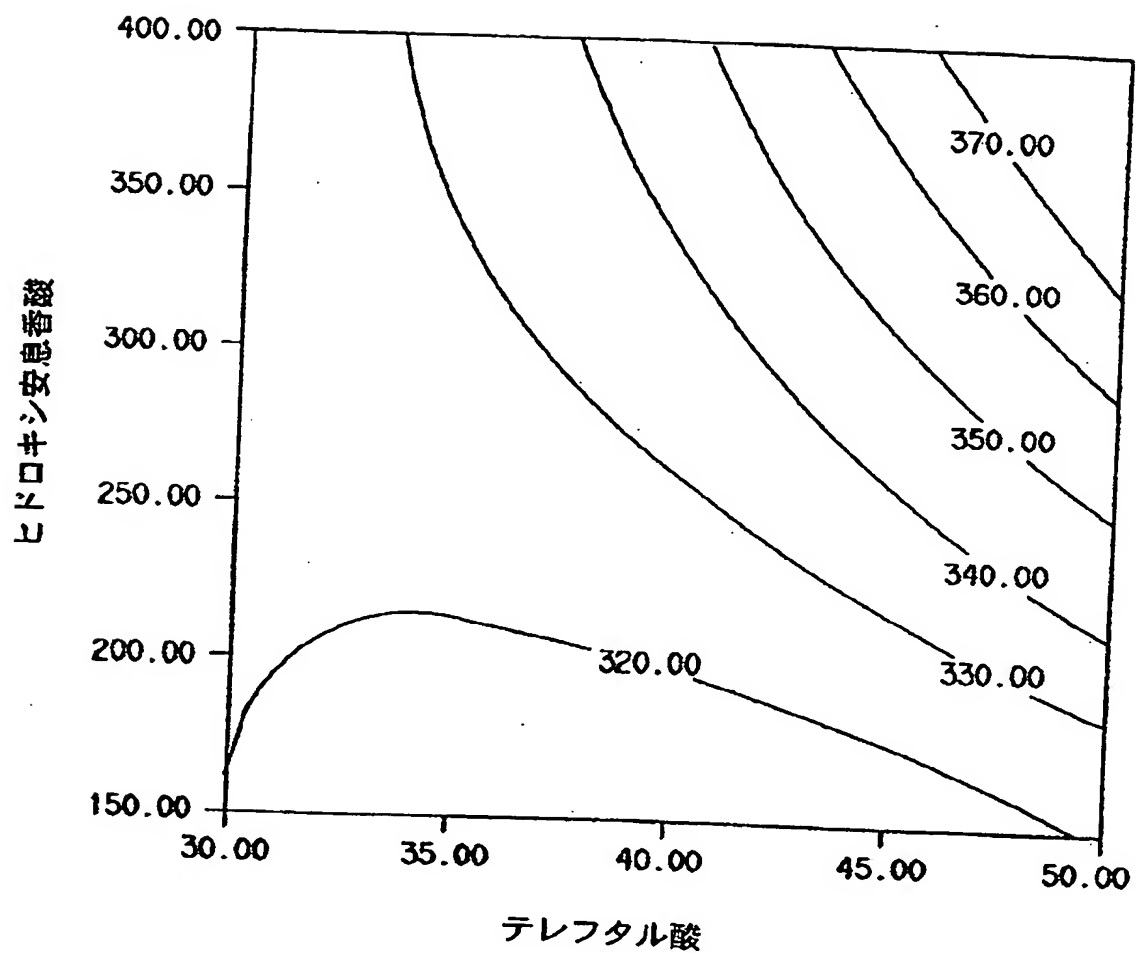
表 I

実施例番号	ポリマーの組成 モル%				T _m °C	完成時間 hr	引張り強度 MPa	引張り伸び %	曲げ率 GPa	曲げ強度 MPa	HDT °C
	HQ	TPA	NDA	HBA							
1	28.6	11.4	17.1	42.9	318	1.58	139	2.0	12.9	190	285
2	16.7	6.7	10.0	66.7	348	0.55	138	2.0	13.0	183	291
3	22.2	8.9	13.3	55.6	328	1.18	142	2.2	12.0	176	283
4	22.2	10.0	12.2	55.6	337	1.17	143	2.0	12.4	181	287
5	18.2	7.3	10.9	63.6	342	0.78	147	2.3	12.5	180	287
6	20.0	7.0	13.0	60.0	327	1.22	143	2.1	12.5	181	286
7	20.0	10.0	10.0	60.0	364	0.77	136	2.4	11.2	163	289
8	20.0	8.0	12.0	60.0	333	1.13	150	2.6	12.2	178	284

(10)

【図1】

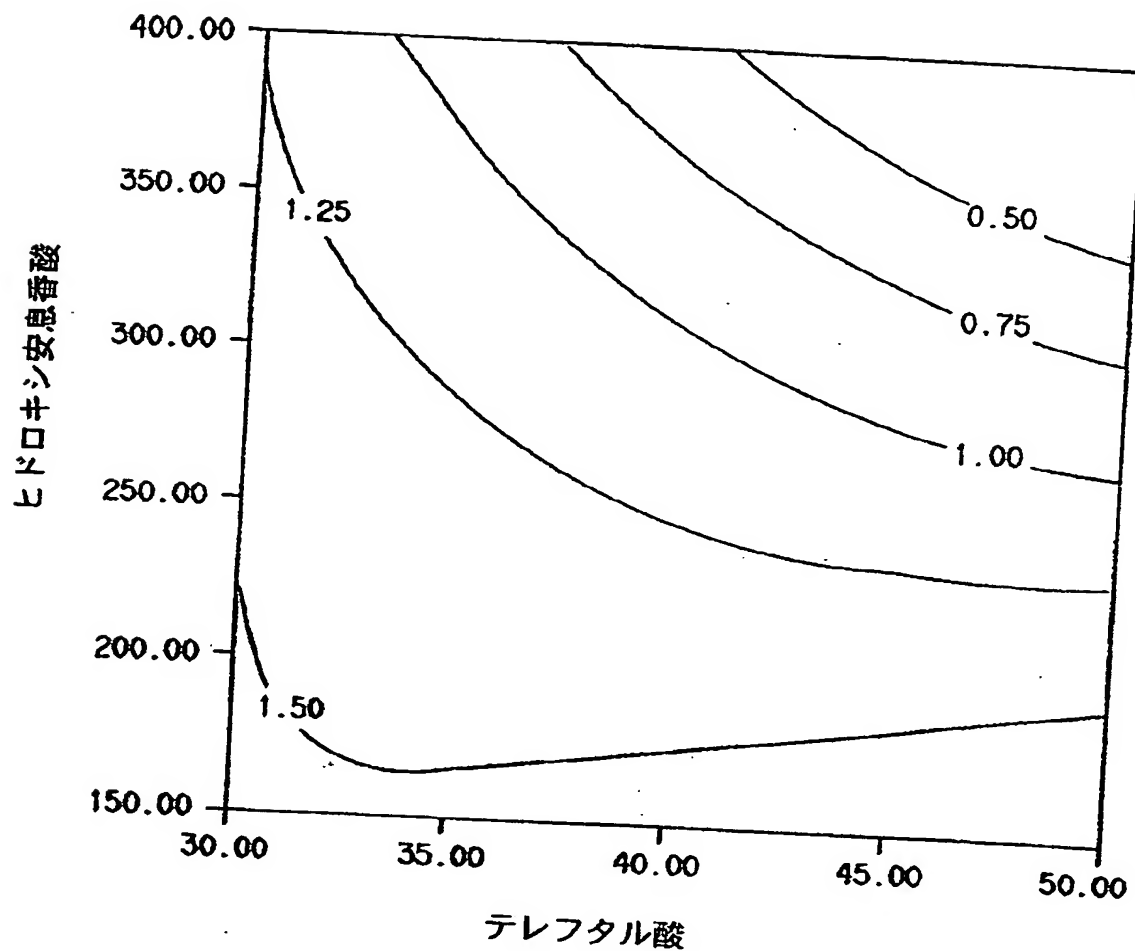
FIG.1



(11)

【図2】

FIG.2



(12)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G63/60		INVENT 1st Application No PC1/US 96/07779
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 169 933 (JACKSON WINSTON J JR ET AL) 2 October 1979 see column 5, line 35 - line 61; figure 1	1,2
X	MACROMOLECULES, vol. 16, no. 7, 1983, pages 1027-1038, XP002022434 W.J. JACKSON, JR: "Liquid Crystal Polymers" see page 1030; figure 3	1,2
A	EP,A,0 357 207 (EASTMAN KODAK CO) 7 March 1990 see examples 2,5	1,2
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 January 1997		Date of mailing of the international search report 11.02.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Paalman, R

(13)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.
PC1/US 96/07779

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 337 191 (FAVSTRITSKY NICOLAI A) 29 June 1982 see column 4, line 6 - line 42 see claim 1 -----	1,2

(14)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on parent family members

International Application No.

PCT/US 96/07779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4169933	02-10-79	DE-A- 2834537	22-02-79
		FR-A- 2400043	09-03-79
		GB-A, B 2002404	21-02-79
		JP-C- 1480669	10-02-89
		JP-A- 54030290	06-03-79
		JP-B- 63019530	22-04-88
EP-A-0357207	07-03-90	US-A- 4849499	18-07-89
		CA-A- 1321672	24-08-93
		EP-A- 0426730	15-05-91
		JP-T- 4500081	09-01-92
		WO-A- 9001511	22-02-90
US-A-4337191	29-06-82	CA-A- 1141083	08-02-83

(15)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S Z, UG), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, I S, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S D, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72)発明者 サミュエルズ, マイケル, ロバート.

アメリカ合衆国 19808-2706 デラウエ

ア州 ウィルミントン ニュー ケント

ロード 5116